

Approved For Release STAT
2009/08/19 :
CIA-RDP88-00904R000100120

Dec

Approved For Release
2009/08/19 :
CIA-RDP88-00904R000100120



Вторая Международная конференция
Организации Объединенных Наций
по применению атомной энергии
в мирных целях

A/CONF.13/1-1987
UNEP
ORIGINAL: RUSSIAN

Не подлежит оглашению до официального сообщения на Конференции

КАРБОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТОРИЯ

И.И.Черняев, В.А.Головня,
А.К.Молодкин

Исходя из величины атомного веса тория и его атомного радиуса, следует допустить, что этот элемент может быть хорошим комплексообразователем, способным присоединять адденды за счет координационной связи.

Однако одним из наиболее ярких свойств соединений тория является склонность их к реакциям гидролиза, которые могут происходить одновременно с реакциями комплексообразования, а порой и подавлять их за счет образования частичных или полных продуктов гидролитического расщепления.

Кроме того, тенденция тория к образованию кислородных связей существенно ограничивает выбор аддендов, так как реакции комплексообразования для тория лучше всего обеспечиваются при использовании кислородсодержащих молекул, что и видно из довольно обширного литературного материала, посвященного этому вопросу. Действительно, известны многочисленные типы формиатных [1,2], двойных нитратных [3,4,5], тартратных [6,7,8], оксалатных [6,7,9,21], сульфатных [6,7,10,11,12,13,14], фосфатных [15,16,17] и других сложных соединений тория с кислородными кислотами.

Есть немало примеров реакций соединений тория с нейтральными молекулами, но опять-таки за счет присоединения последних через кислород.

Это — уреаты, алкоголяты, кетонаты [6,18,19,20] и т.п. комплексные соединения.

25 YEAR RE-REVIEW

-2-

Необходимо отметить, что даже в тех случаях, когда реакция комплекссообразования с тем или иным кислородсодержащим аддендом приводит к образованию продукта взаимодействия определенного состава, эти соединения, как правило, оказываются гидратированными, а количество молекул воды в свою очередь чаще всего является переменным. Так, пентанитратотореат аммония содержит 2,7,9 молекул воды /4,5/, а тетраоксалатореат аммония выделяется как с четырьмя, так и с семью молекулами воды /11/.

На некоторых примерах склонность соединений тория к гидратации проявляется с исключительной яркостью. Например, при высушивании дымящейся азотной кислотой при температуре $100-110^{\circ}$ гидратированного нитрата тория $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получается продукт, содержащий в своем составе две молекулы воды /22, стр. 37/ нетронутыми.

Тенденция тория к большему сродству к кислороду по сравнению даже, например, с галогенами видна из значений теплот образования (ΔH ккал) соответствующих соединений из элементов. Так, для ThO_2 эта величина равна 222,4 ккал, для ThCl_4 234,5 ккал, а для ThBr_4 229 ккал.

На первый взгляд кажется, что это ограничение комплексных соединений тория преимущественно кислородной связью должно иметь следствием скудное количество форм и однообразие типов ториевых комплексных соединений. Однако нетрудно заметить, что такое заключение не подтверждается фактами. Наоборот, эта кажущаяся ограниченность преодолевается тем, что торий с одним и тем же аддендом образует весьма разнообразное качественное составление, следствием чего является образование молекул весьма сложного состава и строения. Кроме того, немалое влияние на сложение состава оказывает характер гидратации, сопровождающийся образованием как свободных, так и гидратированных форм комплексного соединения тория в целом. Если же подходить к вопросу с позиций теории А. Ферра, предусматривающей определенное координационное число и структуру комплексного соединения, то необходимы весьма тщательные исследования не только по установлению расположения и связей аддендов, но и по уточнению различия в поведении молекул воды, почти всегда присутствующей в комплексных соединениях тория.

-3-

Эти общие положения целиком относятся к изучаемым нами карбонатным комплексным соединениям тория, которые не являются исключением из числа типичных для тория соединений. В них связь центрального атома осуществляется за счет кислорода, для карбонатов характерны явления гидратации и наблюдается многообразие форм реагирования в зависимости от изменения условий проведения реакции. Однако до сих пор карбонатные соединения тория остаются менее изученными по сравнению, например, с оксалатными или сульфатными, особенно если учесть требования, специфичные для химии комплексных соединений.

В первую очередь эта недостаточная изученность их относится к выявлению точных условий, обеспечивающих выделение того или иного типа карбонатного комплексного соединения тория. До сих пор также не было исследований по установлению генетического ряда этих соединений по степени карбонатности, а также в литературе недостаточно доказательств в пользу того или иного координационного числа, характерного для тория.

Одним из первых исследователей, занимавшихся комплексными карбонатными соединениями тория, был Берцелиус [24], подметивший хорошую растворимость основного карбоната тория в избытке карбонатов щелочных металлов.

Несколько позже (1874 г.) Клеве выделил из раствора [7] пентакарботореат натрия $\text{Na}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, а в 1903 г. Розенгейм с сотрудниками получил калийное и талливое производные этого же типа соединения $\text{K}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Tl}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5$ [6].

В 1925 г. Каннери [25] пополнил этот тип соединения еще одним производным - гуанидиновым $(\text{CN}_3\text{H}_6)_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Этот тип соединения весьма характерен для тория, церия IV, урана IV и подтверждается на примерах сочетаний этих элементов с другими аддендами: оксалатами, сульфатами и т.п. ацидозаместителями, входящими в количестве пяти ионов во внутреннюю сферу комплекса [26, 27, 28 стр. 60].

Цель нашего исследования состояла в том, чтобы уточнить условия образования пентакарботореата натрия, получить некоторое число его производных и попытаться обосновать и установить единую

-4-

точку зрения на координационное число тория для комплексного карбонатного аниона этого типа. Для этого требовалось обследовать характер и прочность присоединенной воды для гидратированных форм пентакарботореатов, проверить некоторые литературные данные, в которых указывается на существование безводных производных пентакарботореата (например, $Tl_6Th(CO_3)_5$ по исследованию Розенгейма [67]) и провести другие химические и физико-химические исследования по пентакарботореатному типу соединений, позволяющие сделать выводы, в первую очередь, об его комплексном характере и координационном числе для тория.

Если допустить, что в пентакарботореат-ионе карбонат-ионы занимают по два координационных места, что не противоречит теории А.Вернера, то следует допустить для тория координационное число не < 10 , а в случае наличия внутрисферных молекул воды > 10 , а если допустить, что каждый карбонат-ион занимает по одному координационному месту, тогда координационное число будет не совсем обычным, равным 5 или выше, если неравноценное поведение молекул воды будет доказано достаточно однозначно.

Но для последнего допущения необходимо установить принципиальную возможность существования безводных форм пентакарботореатного типа соединений (например, $Tl_6Th(CO_3)_5$, по Розенгейму [67]), для чего требовалось увеличить число производных соединений изучаемого состава.

Первоначально мы провели исследование по синтезу и изучению химических и физико-химических свойств натриевого пентакарботореата $Na_6Th(CO_3)_5 \cdot nH_2O^{x)}$.

Известно, что свежесажженная гидроокись тория реагирует с растворами карбонатов щелочных металлов с образованием раствора. Реакция эндотермическая. Процесс растворения быстрее идет при нагревании реакционной смеси до $50-60^\circ$. После отфильтровывания непрореагировавшего остатка из раствора через несколько дней осаждаются крупные призматического вида кристаллы, способные выветриваться при хранении.

x) В этих исследованиях принимал участие А.М.Рубинштейн

-5-

В указанных выше условиях образуется двадцативодный пентакарботореат натрия $\text{Na}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$

Анализы подтверждают этот состав.

Для $\text{Na}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ вычислено: 22,53% Th, 13,36% Na, 29,11% CO_3 и 34,91% H_2O ; найдено: 22,58% Th, 13,26% Na, 29,39% CO_3 и 34,57% H_2O

При дальнейшем испарении маточного раствора наблюдается образование новых более тонких, прозрачных кристаллов и более устойчивых к сохранению на воздухе. Оказывается, что эти кристаллы содержат меньше воды и отвечают двенадцативодному пентакарботореату натрия $\text{Na}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, для которого вычислено 26,18% Th, 15,57% Na, 33,86% CO_3 и 24,38% H_2O ; найдено: 26,00% Th, 15,78% Na, 33,47% CO_3 и 24,75% H_2O .

3418-157
Такое же соединение получается при обработке маточных растворов этиловым спиртом, но осадок, естественно, получается мелким, почти порошкообразным. Однако выделяемые соединения заметно гидролизуются. Поэтому даже промывание их ледяной водой требуется проводить возможно быстрее, так как в соприкосновении с водой эти соединения быстро обволакиваются аморфными продуктами гидролиза.

Совершенно аналогично идет реакция образования $\text{Na}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ при использовании в качестве исходного соединения не гидроокиси, а нитрата тория. При этом также вначале кристаллизуется двадцативодный пентакарботореат натрия, кристаллы которого по мере испарения маточного раствора разрушаются и переходят в кристаллы двенадцативодного пентакарботореата натрия.

Итак, при взаимодействии соединений тория с карбонатом или бикарбонатом натрия получаются две гидратированные формы пентакарботореата натрия, из которых двенадцативодный карбонат более устойчив к хранению на воздухе, чем двадцативодный. Однако реакция не исчерпывается образованием только этих двух гидратированных форм.

При замене естественной кристаллизации нагреванием раствора получается пятиводный пентакарботореат натрия $\text{Na}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а при небольших изменениях рецептуры синтеза можно наблюдать образование IО- и II-водного пентакарботореата натрия.

-(-

Кристаллооптический анализ, выполненный только для $\text{Na}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, показал индивидуальность этих соединений. Кристаллы $\text{Na}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ относятся к моноклинной сингонии призматического вида симметрии и обладают определенными показателями преломления:

N_g 1,476, N_m 1,470 и N_p 1,462.

Угол оптических осей $2V$, вычислений из показателей преломления, равен 75° .

Наблюдались следующие простые формы:

$\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$ $\rho = 16^\circ$, $\{110\}$ $\varphi = 63^\circ$,
 $\{011\}$ $\varphi = 28^\circ$ $\rho = 31^\circ$, $\{\bar{1}01\}$ $\rho = 39^\circ$. Элементы кристалла $a:b:c = 1, 461:1:1, 495$; $\beta = 106^\circ 12'$.

Кристаллы $\text{Na}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ имеют иное развитие по сравнению с двадцативодным пентакарботорееатом: они - двuosные, отрицательные, имеют показатели преломления: N_g 1,504, N_m 1,490, N_p 1,472.

Сингония их не выше моноклинной.

Наблюдались следующие простые формы: $\{100\}$, $\{001\}$ $\rho = 26^\circ$, $\{110\}$ $\varphi = 37^\circ$, $\{\bar{2}01\}$ $\rho = 45^\circ$.

Для решения поставленной нами задачи наиболее интересным является изучение поведения молекул воды в полученных аква-пентакарботорееатах натрия. Для этого оба вида соединений исследовались методом термографического анализа. Запись кривых нагревания производилась на фоторегистрирующем пирометре Н.С. Курнакова.

Оказалось, что на всех кривых нагревания имеются одни и те же эндотермические эффекты при температурах: $50-70^\circ$; $100-120^\circ$; $150-160^\circ$; $300-350^\circ$; $360-420^\circ$ и $840-870^\circ$ (рис. 3,4).

Лишь на кривой нагревания $\text{Na}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ есть один дополнительный эффект в интервалах температур $20-30^\circ$, соответствующий потере 3-9 молекул воды, после чего он переходит в более устойчивую форму двенадцативодного пентакарботорееата натрия, что было проверено анализом получающегося продукта.

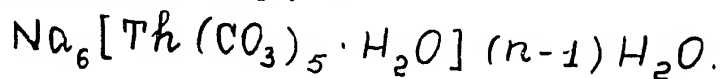
Одинаковый характер кривых нагревания подтверждает однотипность изучаемых нами соединений и указывает на аналогичное их поведение при повышении температуры.

3417-15

-7-

Химический анализ веществ, получающихся при нагревании их до той или иной температуры, указываемой изломами кривой нагревания, подтверждает, что безводный пентакарботорейт натрия образуется в интервалах температур 100–150°. При 350° происходит декарбонизация соединения.

Самое ценное для нашего исследования заключается в том, что при нагревании изучаемых соединений до температуры 70° они теряют девятнадцать (для $\text{Na}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$) или одиннадцать молекул воды (для $\text{Na}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) и только при 100° удаляется как в том, так и в другом случае последняя молекула воды. Этот ряд наблюдений позволил нам предположить, что в $\text{Na}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ последняя молекула воды, наиболее трудно отщепляемая по сравнению с другими, связана непосредственно с центральным атомом тория и находится во внутренней сфере комплексного соединения. Если это предположение верно, тогда обе гидратированные формы пентакарботорейта натрия, изученные нами термографически, можно изобразить однотипно, в соответствии с координационной формулой



Для проверки выдвинутого нами предположения следовало подвергнуть термографическому анализу какое-либо производное пентакарботорейтного типа соединения.

В качестве такого производного был взят гуанидиновый пентакарботорейт $(\text{CN}_3\text{H}_6)_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Если бы оказалось, что одна из четырех молекул воды удаляется с большим трудом, а на кривой нагревания оказался хотя бы один дополнительный эффект, то это подтвердило бы наше предположение еще одним фактом. Проверка гуанидинового аква-пентакарботорейта показала, что на кривой нагревания имеются три эффекта, обусловленные удалением воды, один из которых (70°) соответствует удалению только одной, последней молекулы воды (рис. 5).

Для расшифровки термограммы (рис. 5) гуанидинового производного пентакарботорейта, свежеприготовленный препарат последнего был выдержан при температуре 75° до постоянного веса. После удаления всей воды исчезли все низкотемпературные эффекты, а дальнейшее разложение вещества происходило в интервалах температур 180–

3412-151

-8-

200° в полном соответствии с термическими эффектами свежеприготовленного препарата (рис. 5,6,7).

Следовательно, и гуанидиновому пентакарботореату возможно приписать формулу, позволяющую отличить одну молекулу воды от остальных трех: $(\text{CN}_3\text{H}_6)_6 [\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Но тогда следует ожидать, что и в других производных этого же типа должно содержаться не менее одной молекулы воды. Действительно, калиевый, кальциевый, бариевый, кобальти-гексаминовый и аммонийный производные пентакарботореата содержат неизменно больше одной молекулы воды: $\text{K}_6 \text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3 \text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_3 \text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2 \text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_6 \text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

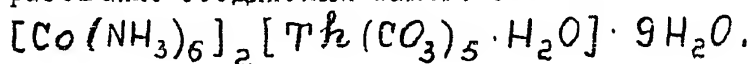
Особая проверка потребовалась для таллиевого производного пентакарботореата. По выводам Розенгейма /6/ получается, что таллиевое производное выделяется в безводном состоянии.

Мы воспроизвели по прописи Розенгейма синтез этого соединения и анализом обнаружили, что таллиевое производное содержит немного более одной молекулы воды, тогда как в работе Розенгейма результаты определения воды отсутствуют.

Следовательно, таллиевый пентакарботореат не является исключением из ряда указанных выше других производных пентакарботореатного типа комплексных соединений. Комплексный характер иона $[\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{-6}$ доказывался двумя способами.

Первый состоял в качественной проверке аммиаком и оксалатами щелочных металлов карбонатных растворов тория. Ни аммиак, ни оксалат-ион не осаждают торий из карбонатных растворов, что указывает на отсутствие в них свободного иона тория вследствие образования довольно прочного комплексного соединения.

Второй способ заключался в проведении реакций ионного обмена между пентакарботореатами. Например, при действии на карбонатно-аммониевый раствор нитрата или гидроокиси тория раствором кобальтигексамина $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$ в карбонате аммония образуется кристаллический оранжевый осадок, анализ которого указывает на образование соединения такого состава:



-9-

Еще пример: натриевый пентакарботореат в воде не растворим. Однако при обработке кристаллов этого соединения водными растворами хлорида кальция или бария наблюдается превращение крупных кристаллов $\text{Na}_6[\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ в кальциевое или бариевое производное $\text{Ca}_3[\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ и соответственно $\text{Ba}_3[\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Происходит реакция ионного обмена между ионами аммония и таллия при взаимодействии раствора аммонийного пентакарботореата с сульфатом или нитратом таллия, в результате чего выделяется в осадок соединение $\text{Tl}_6[\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$.

Доказательством нахождения в растворе аммонийного пентакарботореата служит то, что, действуя на такие растворы этиловым спиртом или ацетоном, удастся выделить аммонийный пентакарботореат $(\text{NH}_4)_6[\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Одну из молекул воды мы включаем во внутреннюю сферу комплексного соединения тория на основании термографического анализа, проведенного нами на примерах $\text{Na}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{CN}_3\text{H}_6)_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Мы указывали, что для этих соединений вполне четко удастся проследить, что последняя молекула воды удаляется с большим трудом по сравнению с остальными, а это в свою очередь позволило нам предположить присоединение ее к центральному атому тория, наряду с карбонатными группами.

Неравноценное присоединение молекул воды в карбонатных кристаллогидратах тория наблюдали Клеве [27] и Лортье [27], но ни Лортье, ни тем более Клеве не касаются оценки этого явления со структурных позиций в соответствии с теорией А.Вернера.

Первая попытка установить структуру карбонатного комплексного соединения тория была сделана в 1944 г. К.М.Толмачевым [29], изучавшим спектры поглощения солей тория в карбонатных растворах. Толмачевым было показано, что в растворе существует шестизарядный комплексный анион тория состава $[\text{Th}(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2]^{-6}$, причем гидроксильные группы находятся в транс-положении друг к другу.

Кроме того, автор подметил аналогию в спектрах поглощения между натриевой и аммонийной карбонатной солью тория, а также различие в составе растворенного соединения по сравнению с осажденным из раствора спиртом.

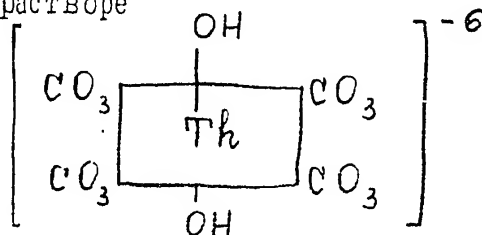
-10-

Возможно, что при кристаллизации или высаливании карбонатных соединений тория из растворов происходит замещение гидроксильных групп на карбонатную, вследствие чего анион $[Th(CO_3)_4(OH)_2]^{-6}$ превращается в пентакарбонат $[Th(CO_3)_5]^{-6}$.

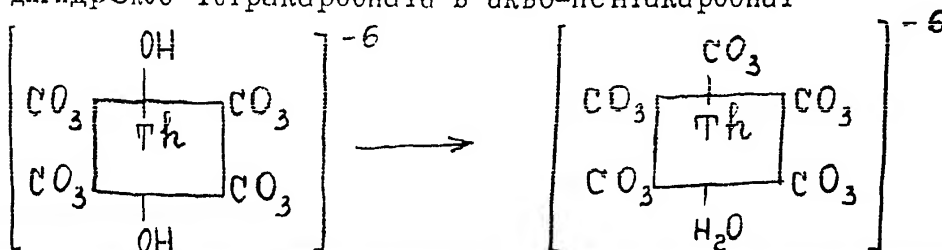
Для соединения $[Th(CO_3)_4(OH)_2]^{-6}$, изученного Ю.М.Толмачевым, возможно допустить координационное число, равным шести, если карбонатные группы занимают по одному координационному месту, и десяти, если каждая карбонатная группа присоединена к центральному атому циклически, занимая два места. На основании более прочной связи одной из молекул воды в пентакарботореатах натрия и гуанидина мы склонны утверждать, что координационное число в этих соединениях тория равно шести, а каждая карбонатная группа занимает по одному координационному месту.

Иначе для комплексного аниона типа $[Th(CO_3)_5 \cdot H_2O]^{-6}$ следовало бы допустить координационное число, равным одиннадцати, что, по-видимому, мало вероятно.

Следующее доказательство в пользу координационного числа шесть для соединения пентакарботореатного типа вытекает из данных Толмачева, обнаружившего транс-конфигурацию гидрогидрокарбоната тория в растворе



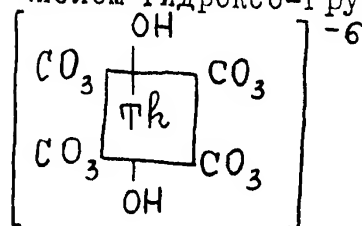
При такой конфигурации невозможно допустить вхождение пятой карбонатной группы за счет циклического ее присоединения. Естественнее объяснить образование пентакарбонат-иона замещением одной гидроксильной группы на одну двухвалентную карбонатную, занимающую одно координационное место, а по мере кристаллизации пентакарбоната - замещение гидроксильной группы на молекулу воды. Тогда координационное число останется равным шести при превращении транс-дигидрокси-тетракарбоната в аква-пентакарбонат



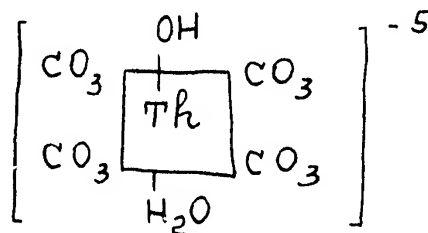
-II-

Остается привести примеры, доказывающие реальность образования многообразных форм карбонатных соединений тория, существующих и выделяющихся из водных растворов. Если принять за пример наиболее насыщенного по карбонат-ионам соединения пентакарботореат-ион, то требуется привести еще примеры (кроме соединения, изученного Толмачевым) с меньшим содержанием карбонатных групп в комплексных соединениях тория. Оказывается, что также многообразие форм карботореатов существует, так как нам удалось синтезировать генетически связанный ряд соединений, в которых наблюдается заполнение внутренней сферы (наряду с карбонатными группами) гидроксильными группами и молекулами воды.

В этом плане интересно отметить, что нами был выделен в твердом состоянии тетракарботореат, почти аналогичный тетракарботореату Толмачева, изученному им в растворе, но отличающийся числом гидроксо-групп:

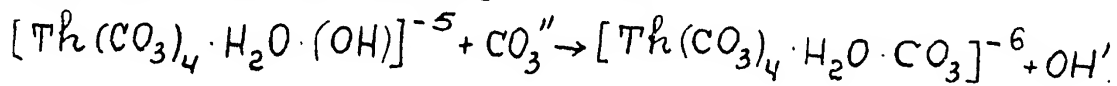


гидроксо-тетракарботореат
Толмачева

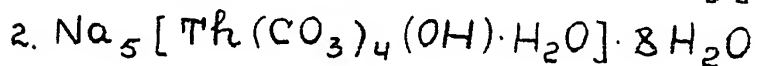
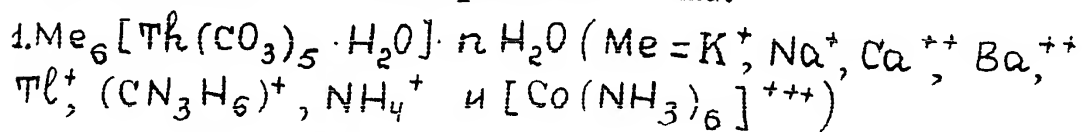


гидроксо-акво-карботореат,
синтезированный нами

Наличие последнего соединения оправдывает, как нам кажется, данную выше трактовку образования акво-пентакарботореатного типа соединения из тетракарбонатного:



Не останавливаясь на технике синтеза всех этих соединений, выделенных нами или другими исследователями и подтвержденных анализом их состава и изучением ряда свойств, приведем их в последовательном порядке по убывающему количеству карбонатных групп, начиная с пентакарбонатного типа:



-12-

3. $(CN_3H_6)_5 [Th(CO_3)_3(OH)_3] 5H_2O$ (синтезировано А. Розенгеймом с Келми [267])

4. $(NH_4)_2 [Th(CO_3)_3 \cdot 3H_2O] \cdot 3H_2O$

5. $K_3 [Th(CO_3)_3(OH) \cdot 2H_2O] \cdot 3H_2O$

6. $Na_2 [Th(CO_3)_2(OH)_2 \cdot 2H_2O] \cdot 8H_2O$

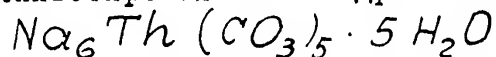
7. $K_2 [Th(CO_3)_2(OH)_2 \cdot 2H_2O] \cdot 3H_2O$

8. $Na [Th(CO_3)_2(OH) \cdot 3H_2O] \cdot 3H_2O$

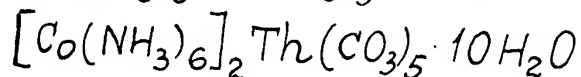
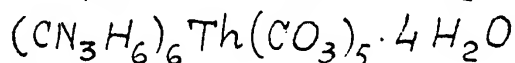
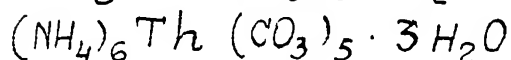
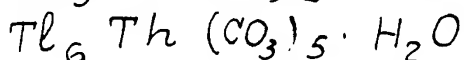
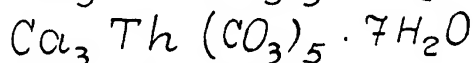
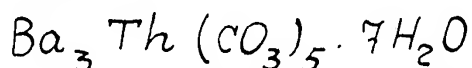
В Ы В О Д Ы

1. Разработаны методы выделения $Na_6Th(CO_3)_5 \cdot 20H_2O$ и $Na_6Th(CO_3)_5 \cdot 12H_2O$ в кристаллическом состоянии; изучены их химические и физические свойства.

2. Синтезирован пентагидрат пентакарботорейата натрия



3. Выделены производные пентакарботорейатного типа:



4. Термографически исследованы двадцативодный и двенадцативодный пентакарботорейаты натрия и пентакарботорейат гуанидина. Подмечено, что молекулы воды в этих кристаллогидратах неравноценны по силе связи. Наиболее прочно связана последняя молекула воды.

5. Высказано предположение, что координационное число в карбонатных соединениях тория равно шести, а каждый карбонат-ион занимает по одному координационному месту во внутренней сфере комплексного соединения тория. В соответствии с этим предположе-

-13-

нием даны координационные формулы карбонатных комплексных соединений тория. Например, $\text{Na}_6[\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

Приведены доказательства, подтверждающие это предположение.

6. Показано, что гидроокись или соли тория способны образовывать с карбонатами щелочных металлов различные типы карбонатных комплексных соединений, укладывающихся в рамки координационного числа шесть в соответствии с теорией А.Вернера.

Л и т е р а т у р а

1. Weinland R., Stark A., Ber., 1926, 59, 471-479
2. Reihlen H., Debus M., Z.anorgan. und allgem.Chem., 1929, 178, 157-176
3. Jacoby R., Meyer R.J., Ber., 1900, 33, 2135
4. Jacoby R., Meyer R.J., Z.anorgan. und allgem.Chem., 1901, 27, 359-389
5. Braseliten C., Compt.rend., 1940, 211, 30-31; 1941, 212, 193-195
6. Rosenheim A., Samter V., Davidsohn I., Z.anorgan. und allgem. Chem., 1903, 35, 424-453
7. Cleve P.T., Bull.Soc.chim., 1874, [2] 21, 115-128
8. Bobtelsky M., Grans B., Bull.Res.Council Israel, 1953, 3, N=1-2, 82-88
9. Hauser O., Wirth F., Chem.Zbl., 1913, 1, 10-12; Z.anorgan. und allgem.Chem., 1912, 78, 75-94
10. Rosenheim A., Zickermann I., Z.anorgan. und allgem.Chem., 1932, 208, 95-99
11. Barre M., Compt.Rend., 1910, 150, 1599-1602; Ann.chim.phys., 1911 [8] 24, 145-236
12. Manuelli C., Gasparinetti B., Gazz., 1902, 32, II, 528-531
13. Chydenius I.I., Pogg.Ann., 1863, 119, 43-56
14. Fernandes L., Gazz., 1925, 55, 3-6
15. Troost L., Ouvrard L., Ann. chim.phys., 1889, [6], 17, 237; Compt.Rend., 1886, 102, 1423-1427
16. Mallroth K.A., Bull.Soc.chim., 1883, [2], 39, 316-322
17. Colani A., Compt.Rend., 1909, 149, 207-210
18. Fischer W.M., Traurinsch A., Z.anorgan. und allgem.Chem., 1932, 205, 309-320

- 14 -

19. Bradlev D.C., Saad M.A., Wardlow W., J.Chem.Soc., 1954,
2002-2005
20. Gmelins, Handbuch der Anorganischen Chemie, 1955, N=44, 268
21. Branner B., J.Chem.Soc., 1898, 73, 951-985
22. Pascale P., Traite de chimie Minerale, 1932, 11, 284, 297
23. Актиниды. Под ред. Г.Сибирга и Дж.Каца. М., Изд-во ин.
лит., 1955
24. Berzelius J.J., Pogg. Ann., 1829, 16, 385
25. Canneri G., Gazz., 1925, 55, 39-44
26. Rosenheim A., Kelmy M., Z.anorgan. und allgem.Chem., 1932,
206, 38
27. Lortie L., Compt.Rend., 1929, 188, 915-916
28. Химия ядерного горючего. М., Гос. научно-техн. изд-во хим.
лит., 1956
29. Толмачев Ю.М., Изв. АН СССР, 320-324 (1944)

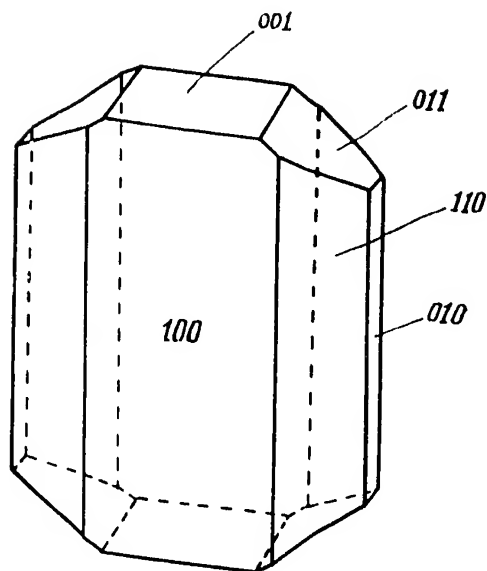


рис. 1. Общий вид кристалла $\text{Na}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$

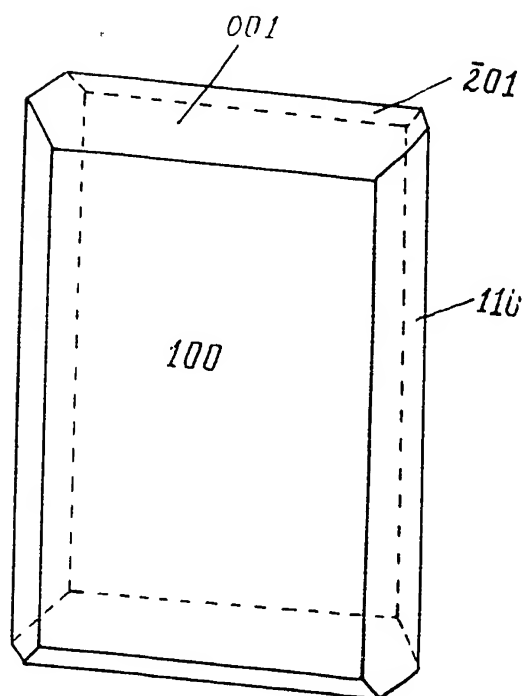


Рис. 2. Общий вид кристалла $\text{Na}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

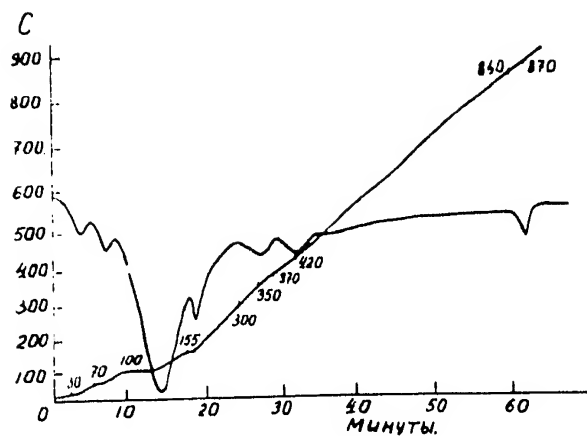


Рис. 3. Кривая нагревания $\text{Na}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$

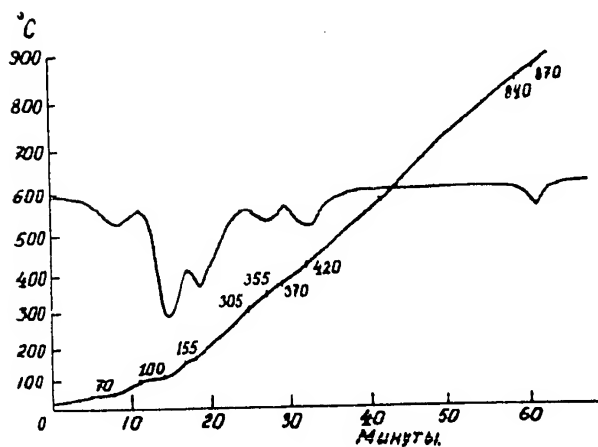


Рис. 4. Кривая нагревания $\text{Na}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

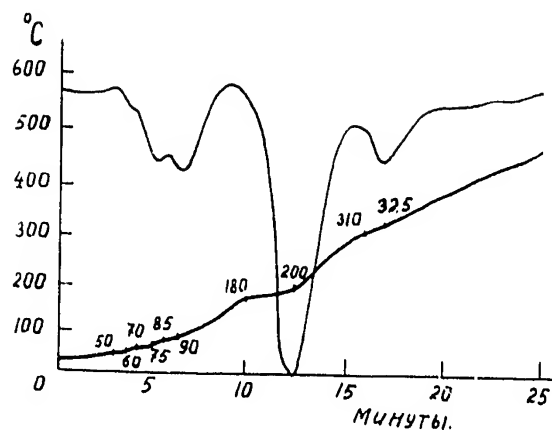


Рис. 5. Термограмма $(\text{CN}_3\text{H}_6)_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

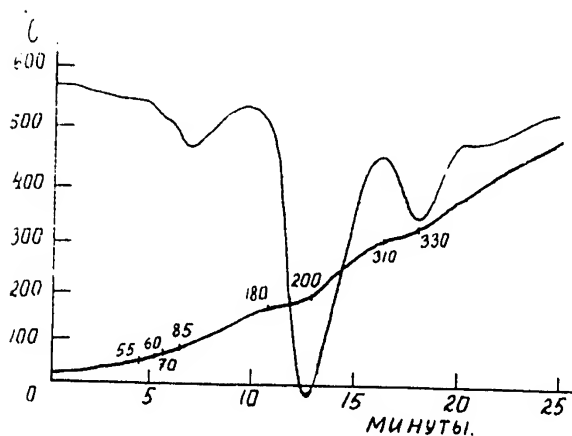


Рис. 6. Термограмма пентакарботореата гуанидина, выдержанного при 75° в течение 5 минут (удалилось примерно 3 молекулы воды).

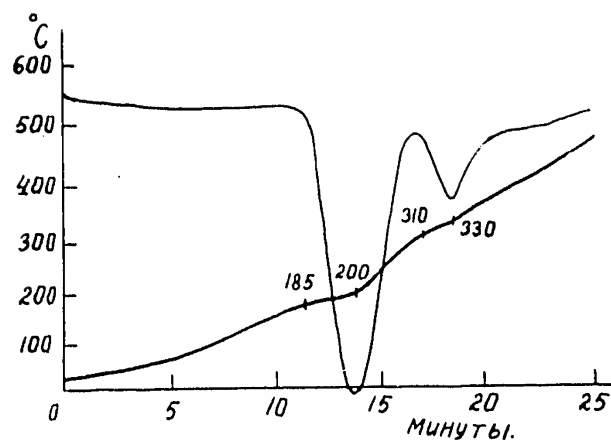


Рис. 7. Термограмма пентакарботореата гуанидина, выдержанного при 75° до постоянного веса (удалилось 4 молекулы воды).